

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2002204079 A

(43) Date of publication of application: 19.07.2002

(51) Int. Cl. H05K 3/46

C08G 59/18, C08J 5/18, C08K 3/00, C08K 5/521, C08L 63/00,  
C08L 83/04, C08L 101/00

(21) Application number: 2001000013

(22) Date of filing: 04.01.2001

(71) Applicant: TOSHIBA CHEM CORP

(72) Inventor: OGAWA KATSURA  
INMAKI NORIKO

(54) BUILD-UP MULTILAYER PRINTED WIRING  
BOARD, RESIN COMPOSITION, AND RESIN  
FILM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a build-up resin composition which is excellent in heat resistance and moisture resistance without generation of hydrogen bromide or the like as a toxic gas at the time of burning, and also to provide a resin film with a carrier sheet excellent in heat resistance and humidity resistance and a build-up multilayer printed circuit board

manufactured by using the composition.

SOLUTION: The build-up type resin composition contains (A) a thermoplastic or thermosetting resin having a weight-average molecular weight of 10,000 or more, (B) an epoxy resin, (C) silicone powder, (D) phosphate esters, (E) an inorganic filler, (F) a hardening agent, and (G) a hardening promoter as essential components. The composition contains (A) by 5-80 wt.%. The resin film and build-up type multi-layer printed circuit board are manufactured by using the composition.

COPYRIGHT: (C)2002.JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-204079

(P2002-204079A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 5 K 3/46		H 0 5 K 3/46	T 4 F 0 7 1
			B 4 J 0 0 2
C 0 8 G 59/18		C 0 8 G 59/18	4 J 0 3 6
C 0 8 J 5/18	C E R	C 0 8 J 5/18	C E R 5 E 3 4 6
	C E Z		C E Z
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-13(P2001-13)

(22) 出願日 平成13年1月4日 (2001.1.4)

(71) 出願人 390022415

東芝ケミカル株式会社

東京都港区新橋3丁目3番9号

(72) 発明者 小川 桂

埼玉県川口市領家5丁目14番25号 東芝ケ

ミカル株式会社川口工場内

(72) 発明者 印牧 典子

埼玉県川口市領家5丁目14番25号 東芝ケ

ミカル株式会社川口工場内

(74) 代理人 100084065

弁理士 諸田 英二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビルドアップ型多層プリント配線板とそれに用いる樹脂組成物および樹脂フィルム

## (57) 【要約】

【課題】 耐湿性燃焼時に有毒ガスである臭化水素等を発生させることなく耐熱性、耐湿性に優れるビルドアップ用樹脂組成物が提供される。それにより、耐熱性、耐湿性に優れたキャリアシート付き樹脂フィルムおよびビルドアップ型多層プリント配線板を製造することができる。

【解決手段】 (A) 重量平均分子量が10000以上である熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂、(B) エポキシ樹脂、(C) シリコンパウダー、(D) リン酸エステル類、(E) 無機充填剤、(F) 硬化剤及び(G) 硬化促進剤を必須成分とし、樹脂組成物全体に対して

(A) を5～80重量%の割合で含有するビルドアップ用樹脂組成物であり、それを用いた樹脂フィルムおよびビルドアップ型多層プリント配線板である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 重量平均分子量が10000以上である熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂、(B) エポキシ樹脂、(C) シリコンパウダー、(D) リン酸エステル類、(E) 無機充填剤、(F) 硬化剤および(G) 硬化促進剤を必須成分とするとともに、(A) の熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を(A) ~ (G) の合計量に対して5~80重量%の割合で含有し、多層プリント配線板のビルドアップに適用されることを特徴とするビルドアップ用樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のビルドアップ用樹脂組成物を銅箔又はキャリアシートの片側にコートし半硬化させてなることを特徴とするキャリアシート付樹脂フィルム。

【請求項3】 請求項2記載の樹脂フィルムを逐次コアとなるガラスエポキシ積層板に積層成形してなることを特徴とするビルドアップ型多層プリント配線板。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃化手法としてハロゲンを用いておらず、従って燃焼時臭化水素などの有毒ガスを発生させることのないビルドアップ型多層プリント配線板と、そのビルドアップに用いる耐熱性、耐湿性、耐食性に優れた樹脂組成物、樹脂フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、環境問題、特に人体に対する安全性についての世界的な関心の高まりに伴って、電気・電子機器についても、従来からの難燃性に加え、より少ない有害性、より高い安全性という要求が増大している。すなわち、電気・電子機器は、単に燃えにくいだけでなく、有毒ガスや有害煙塵の発生を低減させることが要望されている。従来、電気・電子部品を搭載するプリント配線板に用いる材料については、そこに使用されるエポキシ樹脂としては、難燃剤とし使用する臭素を含有する臭素化エポキシ、特にテトラプロモビスフェノールAを中心とする誘導体が一般に使用されている。

【0003】このような臭素化エポキシ樹脂は、良好な難燃性を有するものの、燃焼時に有害なハロゲン化水素(臭化水素)ガスを発生するため、その使用が抑制されつつある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、難燃化手法としてハロゲンを用いずに、燃焼時に臭化水素などの有毒ガスを発生させることなく、耐熱性、耐湿性、耐食性に優れた多層プリント配線板のビルドアップ用樹脂組成物を提供することにある。さらに、本発明は、そのようなビルドアップ用樹脂組成物を銅箔またはキャリアシートの片側にコートしてなるキャリア付樹脂フィルム、並びにこの樹脂フィルムを用いて製造されたビルド

アップ型多層プリント配線板を提供することをも目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成しようと鋭意研究を重ねた結果、ビルドアップ用樹脂組成物中の難燃剤として、ハロゲン含有化合物を用いず、樹脂組成物中にシリコンパウダーとともにリン酸エステル類その他を添加することにより、上記目的が実用的に達成されることを見だし、本発明を完成させたものである。

【0006】即ち、本発明は、(A) 重量平均分子量が10000以上である熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂、(B) エポキシ樹脂、(C) シリコンパウダー、(D) リン酸エステル類、(E) 無機充填剤、(F) 硬化剤および(G) 硬化促進剤を必須成分とするとともに、(A) の熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を(A) ~ (G) の合計量に対して5~80重量%の割合で含有し、多層プリント配線板のビルドアップに適用されることを特徴とするビルドアップ用樹脂組成物である。また、上記ビルドアップ用樹脂組成物を銅箔又はキャリアシートの片側にコートし半硬化させてなることを特徴とするキャリアシート付樹脂フィルム、並びにこの樹脂フィルムを逐次コアとなるガラスエポキシ積層板に積層成形してなることを特徴とするビルドアップ型多層プリント配線板である。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】本発明に用いる(A) 成分である重量平均分子量10000以上の熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂は、樹脂の構造を限定するものではなく、ビルドアップ用樹脂組成物にフィルム性を付与するものであって、接着性および可とう性に優れたものが好ましい。例えばエポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンオキサイド、ポリブチレンテレフタレート、強化ポリエチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン等があげられ、これらの樹脂は単独または2種以上混合して使用することができる。重量平均分子量が10000未満ではフィルム形成能が低下するので好ましくない。

【0009】さらに、熱硬化性基を主鎖、側鎖に有するもの、あるいは熱軟化点温度が90℃以上のものが、耐熱性、耐湿性向上に関して好ましいが、そのみに限定されるものではない。(A) 成分の配合割合は、全体の樹脂組成物に対して5~80重量%である。

【0010】本発明に用いる(B) エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ

樹脂を使用することができる。この1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環型エポキシ樹脂等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。

【0011】本発明に用いる(C)成分であるシリコンパウダーとしては、シロキサン結合が三次元に伸びたシリコンポリマーを微粒子化したものを使用する。具体的には、粒子の形状および粒径によりトスパール105、トスパール130、トスパール240(いずれもジーイー東芝シリコン社製、商品名)等が挙げられる。シリコンパウダーの配合割合は、(C)、(E)以外の樹脂成分に対して0.5~50重量%の割合で配合することができる。0.5重量%未満では、十分な難燃性が得られず、また、50重量%を超えると樹脂粘度が増加し塗布ムラやボイドが発生し、また樹脂組成物の弾性率も著しく低下するので好ましくない。

【0012】本発明に用いる(D)成分であるリン酸エステル類としては、トリフェニルホスフェート(TPP)、グリシジルフエニルホスフェート(CDP)等の添加型のリン酸エステル、あるいはレゾルシンなど多価フェノールと、フェノール、クレゾールなど1価フェノールとからエステル化合成され、該多価フェノールのうち少なくとも1個の水酸基が反応遊離基として残される反応型のリン酸エステルPDPP(味の素社製、商品名)等、さらに反応型リン酸エステルにおける遊離水酸基がエステル化縮合に消費される縮合型リン酸エステルPX-200(大八化学工業社製、商品名)等が挙げられ、これらは特に制限なく広く使用することができる。

【0013】本発明に用いる(E)成分である無機充填剤としては特に制限なく、タルク、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、シリカ等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。無機充填剤の配合割合は、(C)、(E)以外の樹脂成分を100重量%とした場合、5~100重量%の割合で配合することが好ましい。配合量が5重量%未満では、十分な難燃性、耐熱性、耐湿性が得られず、また100重量%を超えると、樹脂粘度が増加し塗布ムラやボイドが発生し好ましくない。

【0014】本発明に用いる(F)成分である硬化剤としては、通常、エポキシ樹脂の硬化に使用されている化合物であれば特に制限なく使用でき、例えば、アミン硬化系としては、ジシアンジアミド(DICY)、芳香族ジアミン等が挙げられ、フェノール硬化系としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールA型ノボラック樹脂、トリアジン変性フェノールノボラック樹脂等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。

【0015】本発明に用いる(G)成分である硬化促進剤としては、通常、エポキシ樹脂の硬化促進剤に使用されているものであり、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、三フッ化ホウ素アミン錯体等が挙げられる。これらの硬化促進剤は単独又は2種以上混合して使用することができる。

【0016】本発明のビルドアップ用樹脂組成物は、前述した(A)重量平均分子量が10000以上である熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂、(B)エポキシ樹脂、(C)シリコンパウダー、(D)リン酸エステル類、(E)無機充填剤、(F)硬化剤および(G)硬化促進剤を必須成分とするが、本発明の目的に反しない限度において、また必要に応じて、メラミン類、グアナミン類およびメラミン樹脂、グアナミン樹脂などの難燃助剤かつ硬化剤となり得る窒素含有化合物等を必要に応じて添加配合することができる。

【0017】本発明のビルドアップ用樹脂組成物を樹脂フィルムに用いるには、以上述べた(A)~(G)、その他成分をメチルセロソルブ等の好適な有機溶剤で希釈してワニスとなし、これを銅箔又はポリエステル、ポリイミドなどキャリアシートの片側に塗布し、半硬化させるなどの常法により、キャリアシート付樹脂フィルムとすることができる。また、このキャリアシート付樹脂フィルムをコアとなるガラスエポキシ積層板に積層成形するなどの常法によりビルドアップ型多層プリント配線板を得ることができる。

【0018】

【作用】本発明は、難燃化手法としてハロゲンを使用しないことを特徴の1つとしており、燃焼時に有毒ガスである臭化水素等を発生させることなく、前記(A)~(G)成分の結合により耐熱性、耐湿性、耐食性に優れた樹脂組成物を得て、そのビルドアップ用樹脂組成物の使用により樹脂フィルムおよびビルドアップ型多層プリント配線板を得ることができたものである。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。以下の実施例および比較例において「部」とは「重量部」を意味する。

【0020】実施例1

重量平均分子量50000のビスフェノールA型高分子エポキシ樹脂のエピコート1256(油化シェル社製商品名、エポキシ当量7900、樹脂固形分40重量%)75部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエピコート1001(油化シェル社製商品名、エポキシ当量475)28部、ノボラック型フェノール樹脂BRG-558(昭和高分社製商品名、水酸基当量106)6.3部、縮合型リン酸エステルPX-200(大八化学工業社製、商品名)10部、メラミン5部、シリコンパウ

ダーのトスパール130（ジーイー東芝シリコン社製商品名、平均粒径3.0 $\mu$ m）5部、水酸化アルミニウム25部、および2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2部に、メチルセロソルブを加えて樹脂固形分50重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0021】実施例2

重量平均分子量50000のビスフェノールA型高分子エポキシ樹脂のエピコート1256（前出）75部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエピコート1001

（前出）28部、ジシアンジアミド0.62部、縮合型リン酸エステルPX-200（大八化学工業社製、商品名）10部、メラミン5部、シリコンパウダーのトスパール130（前出）5部、水酸化アルミニウム25部、および2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2部に、メチルセロソルブを加えて樹脂固形分50重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0022】比較例1

重量平均分子量50000のビスフェノールA型高分子エポキシ樹脂のエピコート1256（前出）75部、臭素化エポキシ樹脂エピクロン1121（大日本インキ化学工業社製商品名、エポキシ当量490、臭素含有量21%）28部、ノボラック型フェノール樹脂BRG-558（前出）6.1部、水酸化アルミニウム25部、および2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2部に、メチルセロソルブを加えて樹脂固形分50重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0023】比較例2

重量平均分子量50000のビスフェノールA型高分子エポキシ樹脂のエピコート1256（前出）75部、臭素化エポキシ樹脂（前出）35部、ジシアンジアミド

0.8部、水酸化アルミニウム25部、および2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2部に、メチルセロソルブを加えて樹脂固形分50重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0024】比較例3

実施例1においてシリコンパウダーのトスパール130を加えないこと以外は実施例1と同様にして樹脂固形分50重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0025】実施例1～2および比較例1～3で得たエポキシ樹脂ワニスを厚さ18 $\mu$ mの銅箔の片面に連続的に塗布し、150℃の温度で乾燥して銅箔付き樹脂フィルムを製造した。あらかじめ、ハロゲンを含まない樹脂組成物で製造した積層板（特願平11-153204号明細書参照）の両面に、こうして得られた銅箔付き樹脂フィルムを170℃の温度、4MPaの圧力で90分間加熱・加圧し、厚さ0.6mmのビルドアップ型多層プリント配線板を得た。

【0026】得られたビルドアップ型多層プリント配線板について、難燃性、耐熱性、耐湿性の測定および燃焼ガス分析を行ったので結果を表1に示す。本発明のビルドアップ用樹脂組成物、樹脂フィルムを使用したビルドアップ型多層プリント配線板は、いずれの特性においても従来の臭素化エポキシ樹脂を用いたものと比較して遜色がなく、また、長期劣化の引き剥がし強さについては臭素を含まないため良好な結果が得られている。一方、燃焼時の問題とされている臭化水素の発生もないことが確認できた。

【0027】

【表1】

特性 (単位)	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
難燃性 <sup>*1</sup> [UL94]					
クラス	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
合計消火時間 (秒)	18	14	16	11	42
絶縁抵抗 ( $\times 10^{14} \Omega$ ) <sup>*2</sup>	3.0	3.0	2.0	2.0	3.2
銅箔引き剥がし強度 (kN/m) <sup>*3</sup>					
常態	1.07	1.24	1.18	1.30	1.08
E-500/177	0.94	1.08	0.20	0.22	0.93
はんだ耐熱性 <sup>*4</sup>					
3分	◎	◎	◎	◎	◎
5分	◎	◎	◎	◎	◎
10分	○	○	○	○	○
耐湿性 <sup>*5</sup>					
条件A [D-2/100]	◎	◎	◎	◎	◎
条件B [D-4/100]	◎	◎	◎	◎	◎
燃焼ガス分析結果 <sup>*6</sup>					
臭素化水素濃度 (g/100g)	0	0	5.2	5.4	0

\*1: UL94 難燃性試験に準じて測定。

【0028】\*2: IEC-PB112 に準じて測定。

【0029】\*3: JIS-C-6481 に準じて測定。

【0030】\*4: 260℃の半田浴上に、表に示した各時間試料を浮かべ、膨れの有無を観察し、以下の基準で評価した。◎印…膨れなし、○印…一部膨れあり、△印…大部分に膨れあり、×印…全部膨れあり。

【0031】\*5: 試料を条件A (煮沸2時間)、または条件B (煮沸4時間) で処理した後、260℃の半田浴中に30秒間浸漬した後、膨れの有無を観察し、以下の基準で評価した。◎印…膨れなし、○印…一部膨れあり、△印…大部分に膨れあり、×印…全部膨れあり。 \*

\*【0032】\*6: 各々のサンプルを750℃、10分間の条件下、空気中で燃焼させ、その際、発生するガスを吸収液に吸収させ、イオンクロマトグラフィにて分析を行った。

【0033】

【発明の効果】以上の説明および表1から明らかなように、本発明によれば、難燃化手法としてハロゲンを使用しないことを特徴としており、燃焼時に有毒ガスである臭化水素等を発生させることなく耐熱性、耐湿性に優れたビルドアップ用樹脂組成物が提供される。それにより、耐熱性、耐湿性に優れたキヤリアシート付き樹脂フィルムおよびビルドアップ型多層プリント配線板を製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C 08 K 3/00  
5/521

C 08 K 3/00  
5/521

C 08 L 63/00  
83/04  
101/00

C 08 L 63/00  
83/04  
101/00

Z

F ターム(参考) 4F071 AA01 AA42 AA67 AB01 AC15  
AE02 AE03 AE07 AE17 AF10  
AF45 AF47 AH13 BA02 BB02  
BB12 BC02  
4J002 AA00W BE06W CB00W CC044  
CC054 CC064 CC074 CD00W  
CD01X CD02X CD05X CD06X  
CF06W CF07W CF16W CG00W  
CH07W CH08W CH09W CK02W  
CL00W CM04W CN01W CN03W  
CP033 DE077 DE147 DJ017  
DJ047 DK009 EN078 ER028  
EU119 EW046 FD017 FD130  
FD136 FD144 FD148 FD159  
GQ01  
4J036 AA01 DA01 DA02 DA05 FA01  
FA12 FB01 FB06 FB16 JA08  
5E346 AA12 AA15 AA32 AA51 CC08  
CC09 DD02 DD03 EE31 HH13